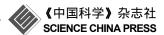
www.scichina.com

earth.scichina.com



论文

潮白河上游有机质的碳、氮稳定同位素分析及来源探讨

卢凤云[®], 刘竹青[®], 季宏兵^{®®*}

- ① 首都师范大学资源环境与旅游学院首都圈生态环境过程重点实验室, 北京 100048;
- ② 中国农业大学水利与土木工程学院, 北京 100083;
- ③ 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002
- * 联系人, E-mail: jih_0000@126.com

收稿日期: 2012-02-18; 接受日期: 2012-06-24

国家自然科学基金(批准号: 41173113)和中国科学院"百人计划"资助

摘要 河流是连接陆地和海洋两大生态系统的一个重要通道,河流中的颗粒有机质不仅反映了流域植被类型和土壤侵蚀状况的变化,而且记录了人文活动对其自然状态的改变. 天然存在的碳、氮稳定同位素对于研究河流体系中颗粒有机质的来源有着非常重要的作用. 本文通过测定和分析潮白河上游表层沉积物、植物和土壤中有机质的碳、氮稳定同位素值,对沉积有机质的来源进行了示踪,并在此基础上估算了不同物源的贡献. 实验结果表明: 该流域沉积物中有机质的碳、氮稳定同位素变化范围分别是-27.75%~~-21.58%。和 1.32%~6.74%。. 有机质来源分析表明,土壤有机质、水生维管束植物和河流浮游生物是该流域沉积有机质主要的三种来源,其中土壤有机质的贡献最大;密云水库物源分析表明潮河和白河携带的有机物是该水库沉积有机质的主要来源,而水库本身有机质的贡献则较少,个别站位有少量的 C4 植物来源;和河北境内相比,潮河、白河北京境内沉积有机质中土壤有机质的贡献明显减少,水生维管束植物和河流浮游生物的贡献明显增加,反应出流域土壤侵蚀状况与河流有机质来源的密切关系.

关碳 氮有潮物质面质质质 有水质

河流在陆-海相互作用中扮演重要角色,它是陆地生态系统向海洋生态系统输送物质的一个重要通道,同时河流中的物质含量也反映流域的生物地球化学过程^[1,2].基于此,河流有机质的研究对于河流及其流域状态的评估显得尤为重要.河流有机质之所以可以评价流域生态环境基于以下原理,河流有机质来源分为异源有机质和河流自身有机质,异源有机质主要包括陆源植物碎屑和土壤有机质,河流

自身来源主要包括河流浮游生物、藻类和水生维管束植物^[3,4],陆源有机质与流域生态特征及土壤类型有关,可以揭示流域植被类型和土壤侵蚀状况的变化^[5],河流自生有机质可以反映流域的水质状况以及人类活动的记录^[6],从而进一步推断对全球变化所产生的影响,为农业、林业、水利等提供理论依据和技术支持^[7,8].因此,有关河流生态系统中有机质的来源,归宿及其迁移转化过程的研究一直是河流复杂环境条

英文引用格式: Lu F Y, Liu Z Q, Ji H B. Carbon and nitrogen isotopes analysis and sources of organic matter in the upper reaches of the Chaobai River near Beijing, China. Science China: Earth Sciences. 2012. doi: 10.1007/s11430-012-4525-x

件下物质循环研究中的热点问题[9].

一般而言,在河流自然环境系统中,不同来源有机质的稳定 C 和 N 同位素组成(δ¹³C,δ¹⁵N)和 C/N 存在明显差异,因此这些地球化学指标被广泛应用于河流及河口沉积物中有机质来源的研究^[10-12].应用稳定同位素示踪有机物质主要有两个最基本的运用假设条件:(1)有机质中稳定同位素比具有保守性,(2)不同输入源之间的物理混合控制着有机质中稳定同位素的分布^[13].碳同位素被广泛用于探讨在各种生态环境中的物质来源和迁移规律,而氮同位素则被广泛应用于生物氮循环的示踪研究,但是无机氮在吸收过程中的分馏会反馈到有机质的氮同位素组成中,体现的是物源信息和生物地球化学过程的综合结果^[8,14].因此,通常 C/N 和δ¹³C 联合起来指示有机质来源,但由于早期成岩过程可以改变 C/N 值,应用此指标时应小心.

潮白河流域最大的水库——密云水库,是北京市主要的供水源地,近40年来,密云水库水量减少,水质明显恶化,流域生态环境进一步遭到破环,因此,对该流域有机质来源及生态状况的研究具有十分重要的现实意义,而且目前为止对该流域还没有这方面的报道.本文拟以海河的一条重要支流——潮白河为研究区域,分析了该流域植被、土壤以及表层沉积物中 C 和 N 稳定同位素地球化学特征,并运用多元混合模型对指示沉积有机质来源的有机地球化学指标之间的关系进行了模拟,进而对该流域有机质的来源作了定量分析和讨论,为该流域生态环境状况和碳氮元素的生物地球化学循环研究提供参考依据.

1 研究区域概况

潮白河发源于燕山北部山区,流经河北、北京、天津三个省市,属海河水系.其上游(密云水库以上)分两大支流,东支为潮河,西支为白河.潮、白两河出密云水库后,在密云县城西南的河槽村附近汇合后始称潮白河.潮河,发源于河北省丰宁县,南流经古北口入北京市密云县境,在辛庄附近注入密云水库,流域面积为6960.59 km²,它的主要支流有小汤河、安达木河、清水河、牤牛河.白河,发源于河北省沽源县,南流经崇礼、赤城县于白河堡水库进入北京市延庆县境,在张家坟附近注入密云水库,流域面积为8827.41 km²,它的主要支流有黑河、汤河、白马

关河等.

本文主要研究区域为潮白河上游, 即潮白河流 域密云水库以上流经北京市内的部分, 流域总面积 为 3514 km², 其中潮河流域面积为 400 km², 白河流 域面积为 3114 km². 本流域属燕山山脉, 地貌以山地 丘陵为主, 地势西北高、东南低, 相对高差较大, 坡 度>25°的地区占 60%以上; 属暖温带半湿润季风气 候, 多年平均降雨量达 660 mm; 土地利用以林地 (65.2%)、草地(16%)和耕地(17.5%)为主, 其余的是水 域(0.4%)和建设用地(0.7%)[15]. 全区土壤分为三大类, 棕壤分布在海拔700~800 m以上中山区, 褐土主要分 布在低山、丘陵区、为工作区面积最大、分布最广的 土壤, 潮土分布于河谷一级阶地及高漫滩上, 棕壤和 褐土占流域总面积的 80%以上. 工作区属于温暖带 落叶阔叶林带, 主要植被类型为落叶阔叶林和温带针 叶林,海拔800m以上的中山区,阴坡以桦、栎、山杨、 椴、槭等次生落叶阔叶林为主,林下生长灌丛;阳坡 以落叶灌丛为主, 其间散生着松、柏等. 海拔 800 m 以下的低山阴坡以杂灌丛为主, 部分地区有以栎树 为主的阔叶林, 水热条件较好的地段还有油松人工 林等; 阳坡大部分地区水土流失严重, 土层浅薄, 植 被覆盖率较低, 乔木基本不存在, 主要是灌草丛. 丘 陵区以灌草丛为主,有面积不等的油松、刺槐等人工 林;农作物植被以旱生禾木科作物(主要是玉米和高 粱)为主, 其次是豆科作物.

密云水库位于密云县城中央,横跨潮、白河主河道,是北京市最重要的水源地,但是近年来水库上游地区水土流失严重,一方面由于该地区多山,水系较为发育,夏季降水高度集中,地层岩性以抗风化能力较弱的变质岩、岩浆岩和火山岩为主,地质构造特别是断裂构造较为发育;另一方面与采矿、旅游以及农业等人类活动影响较为强烈有关^[16]. 图 1 为潮白河流域分区及各小流域土壤侵蚀百分比(侵蚀面积占各自流域面积的比例).

2 样品的采集和分析

2.1 样品的采集

2009 年 8 月在潮白河上游地区进行了考察,采集了植物、土壤和表层沉积物样品,采样站位覆盖了潮河干流(古北口到密云水库)、白河干流(河北后城镇

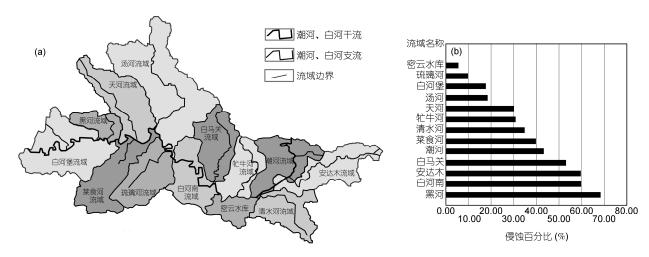


图 1 潮白河上游流域分区及土壤侵蚀百分比

据脚注 1)编绘. (a) 潮河、白河流域分区图; (b) 侵蚀百分比

西山村到密云水库)和密云水库.其中,表层沉积物样品采样站位见图 2,样品采集后立即运回实验室,置于真空冷冻干燥机中冷冻干燥,待样品完全干燥后研磨过筛(100 目),过筛后的沉积物置于聚乙烯塑料袋中密封保存,以备实验分析所用.

沿河岸采集生长较多的不同种类的植物样品,水生植物(18个样品)主要采集香蒲、芦苇、褐鳞莎草、有芒稗、猪毛菜等; 陆生 C3 植物(7个样品)主要采集油松、刺槐、杨树等, C4 植物(7个样品)主要采集玉米和高粱, 所采集的样品大部分为植物的叶子和草,仅有少量茎干. 植物样品采集后,洗净泥土,冷冻干燥,用微型植物粉碎机粉碎,研磨过筛(100目),冷冻干燥备用.

土壤样品(13 个样品)为表层土壤(0~20 cm),采自河岸和水库附近,主要包括棕壤和褐土.土壤样品采样后立即在-20℃冷冻保存,回到实验室,将样品冷冻干燥,随后将土壤样品挑出明显植物碎屑和大的石子,研磨过筛(100 目),冷冻干燥备用.

2.2 样品的处理与分析

取 0.5 g 沉积物和土壤样品,加入 0.5 mol/L HCl 酸化以去除无机碳酸盐,再用去离子水淋洗样品直至滤液呈中性,并用硝酸银溶液来检测样品中有无 CLT残留,然后将去除无机碳的样品进行冷冻干燥.植物样品直接上机测定.样品的分析在国家地质实

验测试中心中国地质科学院生态地球化学重点实验室完成,采用元素分析仪(FLASH EA1112, Thermo)与质谱仪(MAT253)联用技术测定有机碳、氮含量及稳定同位素组成,计算公式为

 δ^{13} C(%)=[(R_{sample} - R_{standard})/ R_{standard}]×1000, $R=^{13}$ C/ 12 C; δ^{15} N(%)=[(R_{sample} - R_{standard})/ R_{standard}]×1000, $R=^{15}$ N/ 14 N; 式中 13 C/ 12 C和 15 N/ 14 N分别对应于国际标准 ViennaPDB与大气中的氮标准,分析误差为±0.3%.

硝酸根离子浓度用 DIONEX 公司生产的 ICS-90 型离子色谱仪进行测定.

3 结果与讨论

3.1 潮白河流域沉积有机质的碳、氮同位素组成分析

该流域表层沉积物中(表 1),有机碳(TOC)的含量范围是 0.11%~1.76%,平均值为(0.64±0.47)% (n = 20). 其中,潮河的 C1 和 C3 站位有机碳含量明显高于该流域其他站位有机碳含量,另外白河的 B2, B4 和 B6 站位,密云水库的 M5 站位有机碳含量也较高.已有研究表明:受自然因素和人为活动影响,潮河流域、白河堡水库上游、千家店,宝山寺-长哨营一带呈中度侵蚀,水土流失比较严重¹⁾,本研究区的有机碳高含量区(除 M5 外)刚好与上述水土流失区相重叠,说明这些站位的有机碳可能来自于陆源有机碳的大量输入.而密云水库周边水土保持较好, M5 站位的

¹⁾ 廖海军. 北京市重要水源地综合地质环境调查总报告 5. 北京: 地质研究所, 2003. 87-92

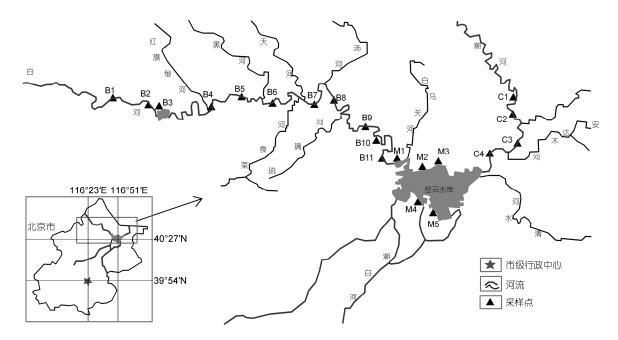


图 2 沉积物采样示意图

图中 B 代表白河, C 代表潮河, M 代表密云水库

		W = 101 H .	1=20.00000	3430070-4710		
研究区域	站位	TOC (%)	TN (%)	δ ¹³ C (‰)	δ 15N (%e)	C/N
潮河	C1	1.71	0.16	-25.17	4.30	10.46
	C2	0.42	0.04	-24.18	2.37	10.14
	C3	1.76	0.18	-26.06	6.74	9.87
	C4	0.97	0.08	-27.27	6.19	11.97
	B1	0.33	0.03	-25.32	1.32	9.92
	B2	0.86	0.09	-25.24	2.83	9.77
	В3	0.34	0.04	-23.19	4.86	8.56
	B4	0.90	0.08	-27.75	5.17	11.92
白河	B5	0.23	0.02	-26.32	4.37	13.68
	В6	0.82	0.08	-26.26	3.26	10.03
	В7	0.38	0.04	-26.20	2.29	10.26
	B8	0.60	0.06	-26.49	4.77	10.51
	В9	0.11	0.01	-26.24	4.45	8.27
	B10	0.12	0.01	-27.75	2.97	9.32
	B11	0.70	0.08	-24.62	4.27	8.50
密云水库	M1	0.34	0.03	-21.94	2.65	10.38
	M2	0.73	0.06	-24.62	1.75	11.72
	M3	0.25	0.03	-21.58	2.66	8.79
	M4	0.26	0.02	-23.58	1.66	12.57
	M 5	0.94	0.09	-25.97	3.15	10.80

表 1 潮白河上游表层沉积物的测定结果

高含量有机碳可能与局部地区人类活动有关.

C/N 比值通常用于判断有机质的来源,研究表明,陆生高等植物的 C/N 比值一般> $15^{[3]}$,土壤有机质的 C/N 比值间于 $10\sim13$ 之间 $^{[17,18]}$,水生植物的 C/N 比值

一般在 6~8 和 10~30 左右^[3]. 潮白河流域沉积物中 C/N 为 8.50~13.68,平均值为 10.37 ± 1.42 (20 个样品),反映了沉积有机质的混合来源,即既有外源,也有河流自身来源.

有机质的 C 和 N 同位素可以用来更好的识别其来源,已被诸多学者使用. 通常认为陆源 C3 和 C4 植物碎屑的 δ^{13} C 值分别为: -23%~-30%~00~010101010102 值是-22%~02020203, 水生维管束植物的 δ^{13} C 值是-18%~020203, 水生植物主要利用 δ^{13} C 值是-18%~0203. 水生植物主要利用 δ^{13} C 值是-18%~040305. 水生植物主要利用 δ^{13} C 值是-18%~0506 值是-18% 水生植物主要利用 δ^{13} C 值是-18%0 δ^{13} C 值间于-18%0 δ^{13} C 位间的过-18%0 δ^{13}

潮河、白河从河北和北京的交界处到入密云水库,有机碳含量(TOC)、C/N 比值和 $\delta^{13}C$ 值均无显著的规律性变化趋势(图 3),再一次证明潮白河流域沉积物中有机质来源的多样性.

3.2 潮白河流域沉积有机质来源的定性分析

C/N 比值和 $\delta^{13}C$ 关系图是定性分析有机质来源 的有效方法,该方法准确应用的前提是不同来源(端 元)有机质 C/N 比值和 δ^{13} C 范围的合理界定. 河流有 机质的潜在来源主要包括: 陆生高等植物(C3 和 C4 植物)、土壤有机质、水生维管束植物、河流浮游生物 和藻类 $^{[3,4]}$. 前人已对沉积有机质来源的 δ^{13} C 和 C/N 比值范围进行了归纳, 本研究对该流域植物和土壤 端元进行了测定(表 2). 分析比较(表 3)得出: 该流域 的植物和土壤有机碳端元值与前人的研究结果大体 一致. 然而目前为止, 还未见有对该流域水体浮游生 物有机碳端元值进行研究的报道, 本研究中也未测 定. 但是 Redfield 等[26]的研究证明, 淡水浮游生物同 海洋浮游植物具有相似的 C/N 比值一般在 6~8 之间. 典型的淡水浮游生物 δ^{13} C 值在-24%。 $\sim -42\%$ 。之间 $^{[21,23]}$. 当然世界各地因河流水域环境变化不一(如温度、营养 元素、水中 CO_2 等), 水体中的水生生物的 $\delta^{13}C$ 和C/N比值肯定会呈现出差异性. 在不同时期的沿程观察 表明, 流域水体藻类并不多, 所以可以忽略藻类的贡 献. 因此只讨论剩下五种可能的端元: C3 植物、C4 植物、土壤有机质、水生维管束植物和河流浮游生物. 本研究中采集的C3和C4植物的数量较少, 而前人对 陆生植物 δ^{13} C 值的研究比较成熟, 因此本文中 C3 和

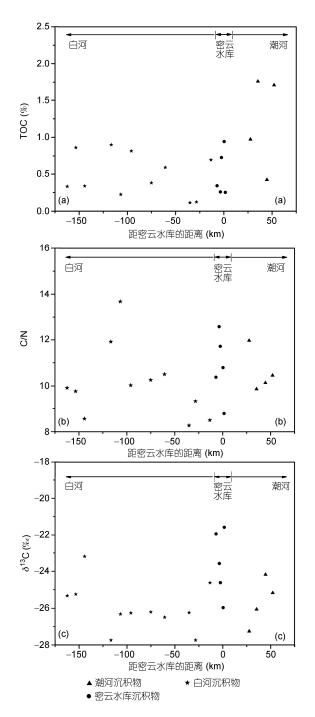


图 3 潮河、白河、密云水库表层沉积物 TOC 和 C/N 比值 及碳同位素的沿程分布

C4 植物的 δ^{13} C 值仍沿用前人的研究结果^[19],即 C3 植物的 δ^{13} C 范围为-23%--30%。, C4 植物的 δ^{13} C 范围为-17%--9%。, 不同植物 C/N 比值的变化范围较大, 所以本文中 C3 和 C4 植物的 C/N 比值采用测定

端元序号	C3 植物碎屑		C4 植物碎屑		土壤有机质		水生维管束植物					
和几万 与	δ ¹³ C (‰)	δ^{15} N (‰)	C/N	δ ¹³ C (‰)	δ^{15} N (‰)	C/N	δ^{13} C (‰)	δ^{15} N (‰)	C/N	δ ¹³ C (‰)	δ^{15} N (‰)	C/N
1	-27.86	-1.96	18.01	-12.89	2.41	19.13	-26.02	2.05	12.41	-15.87	4.70	13.79
2	-28.93	-0.78	18.40	-13.50	7.00	26.25	-23.95	2.21	11.65	-12.60	5.97	13.21
3	-28.60	-0.59	18.11	-17.40	-17.4	29.29	-24.84	-0.22	11.78	-28.58	8.87	16.46
4	-21.84	-2.20	18.37	-14.89	4.50	15.20	-24.72	4.79	12.46	-22.21	8.24	12.85
5	-27.93	-2.75	38.03	-12.56	5.83	15.02	-25.63	-0.66	11.61	-26.40	9.99	12.23
6	-27.97	-2.33	27.50	-11.28	5.25	15.33	-21.18	-0.15	10.84	-17.78	5.34	13.37
7	-26.68	-1.80	18.68	-13.23	1.36	15.27	-23.84	0.97	9.38	-18.01	6.34	16.00
8							-23.84	4.22	10.38	-28.54	1.85	14.00
9							-23.81	4.78	10.88	-14.12	2.28	18.49
10							-24.48	3.90	9.37	-28.79	6.31	14.67
11							-21.47	0.15	9.45	-29.32	6.20	14.04
12							-23.80	1.40	10.98	-29.25	7.00	17.79
13							-25.97	0.22	10.13	-27.56	5.72	17.71
14										-28.30	7.34	18.68
15										-27.67	-2.92	37.91
16										-29.56	6.28	9.02
17										-28.91	4.37	12.58
18										-30.05	10.85	7.95

表 2 沉积物有机质来源的 δ^{13} C, δ^{15} N 和 C/N 值的测定值 $^{a)}$

a) C3 植物主要是马尾松、油松、枣树、柏树; C4 植物主要是玉米、高粱、豆子; 水生维管束植物主要是芦苇、香蒲、褐鳞莎草、有芒稗、水芹菜、球穗莎草、菹草、水毛茛; 土壤为 C3 和 C4 植物区对应的土壤

沉积有机质来源		δ ¹³ C (‰)	C/N 比值		
<i>机</i> 你有机灰木 <i>你</i>	前人研究结果	本研究测定数据	前人研究结果	本研究测定数据	
C3 植物	$-30 \sim -23^{[20]}$	-28.93~-21.84 (<i>n</i> =7)	>15[17]	18.01~38.03 (<i>n</i> =7) (>18)	
C4 植物	$-17\sim-9^{[20]}$	-17.40~-11.28 (<i>n</i> =7)	>15[17]	15.02~29.29 (<i>n</i> =7) (>15)	
土壤有机质	$-25 \sim -22^{[21]}$	$-26.0\sim-21.18 \ (n=13) \ (-26.0\sim-21.0)$	10~13 ^[18,19]	9.37~12.46 (<i>n</i> =7) (9.0~12.5)	
水生维管束	$-28 \sim -18^{[22,23]}$	$-30.0\sim-12.60 \ (n=18) \ (-30.0\sim-16.0)$	10~30[3]	7.95~37.91 (<i>n</i> =7) (12.6~18.5)	
河流浮游生物	$-42 \sim -24^{[22,24]}$	_	6~8 ^[26]	_	

表 3 沉积有机质来源的 δ^{13} C 和 C/N 分布范围 a)

a) n 为测定样品的数目, 括号中数字为本研究测定数据的主要集中范围

值,即 C3 植物为>18, C4 植物为>15; 各地因植被类型的不同,土壤有机质的 δ^{13} C 和 C/N 比值呈现出很大的差异,本文采用测定值: δ^{13} C = -21.0% ϵ -26.0% ϵ , C/N=9.0~12.5; 各地因水域环境不同,水生维管束植物的 δ^{13} C 和 C/N 比值也存在较大差异,本文采用测定值: δ^{13} C = -16.0% ϵ -30.0% ϵ , C/N=12.6~18.5; 水体浮游生物端元值采用前人的研究结果,即 δ^{13} C = -24% ϵ -42% ϵ , C/N=6~8.

表层沉积物(0~2 cm)中的 δ^{13} C 和 C/N 比值代表短期内河流有机物的输入^[27]. 图 4(a)清楚表明,潮白河流域沉积有机质主要有三种来源,土壤有机质、水生维管束植物和河流浮游生物,而 C3 和 C4 植物的贡献较小. 从图 4(b)可以看出,沉积有机质来源主要分

为三种情况: (1) 主要来源为土壤有机质(站点 C1, C2, B1, B2, B3, M1, M2, M3); (2) 主要来源为水生维管束植物和河流浮游生物(站点 C4, B4, B10); (3) 间于上述两种情况之间,但土壤有机质贡献的比重仍然较大(站点 C3, M5, B6, B7, B8, B9). 另外,有三个站点不属于上述三种情况,B5 站位有机质主要来源于水生维管束植物,B11 站位主要来源为土壤有机质和河流浮游生物,M4 站位主要来源于土壤有机质和河流维管束植物. 从上述的统计结果可以看出,该流域70%的站位有机质的主要来源为土壤有机质,说明外源是河流沉积有机质的主要来源,这和 Middelburg等[28]对 Schelde河口的研究得出的结论一致.

在潮河流域, C1 和 C2 站位沉积有机质来源属于

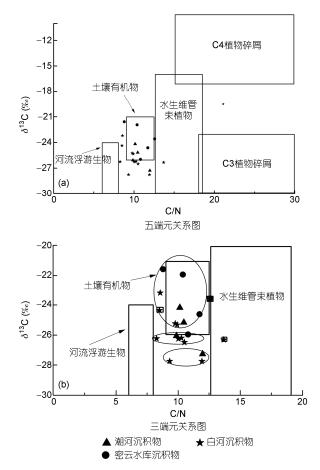


图 4 潮白河流域沉积物有机质的 δ^{13} C 和 C/N 关系图 (a) 五端元关系图; (b) 三端元关系图. 其中实心点表示沉积有机质的数据点, 矩形表示不同端元的 δ^{13} C 和 C/N 端元值范围, 椭圆表示有机质来源的三种情况

第一种情况, C3 和 C4 站位分别属于第三和第二两种情况.可以看出, 75%的站位土壤有机质的贡献居首位. C1 和 C2 站位分布在古北口附近, 古北口是潮河干流进入北京的入境之地, 反应的是河北的流域状况, 由于河北境内植被覆盖率较低, 水土流失比较严重, 从而也带来了大量的陆源物质, 因此这两个站位土壤有机质的贡献较大. C3 和 C4 站位位于古北口下游, 由于北京境内水土保持工作成效显著, 所以这两个站位土壤有机质贡献相对减少, 水生维管束植物和河流浮游生物的贡献相对增加.

同潮河一样,白河沉积有机质也是三种情况的来源都有:B1,B2和B3站位及B4和B10站位分别属于第一和第二两种情况;B6,B7,B8和B9站位属于第三种情况;B5站位河流维管束植物是主要来源,B11

站位土壤有机质和河流浮游生物是主要来源.可以看出,63%的站位沉积有机质中土壤有机质的贡献较大.河北境内生态环境破坏比较严重,水质较差的白河干流进入北京以后,被白河堡水库阻挡在上游而不再向白河泄洪,而在白河堡水库下游,经过一定时间的沉淀以及北京境内生态环境的好转,水质逐渐转好.B1,B2和B3这三个站点位于白河堡水库上游,土壤有机质的贡献与严重的水土流失有直接的关系;而白河堡水库以下的站位,沉积有机质中土壤有机质的贡献逐渐减少,水生维管束植物和河流浮游生物的贡献相对增加,这与北京境内良好的生态环境有关.

和潮河、白河相比,土壤有机质对密云水库有机质的贡献要大的多,3个站位(M1, M2, M3)有机质来源为第一种情况,1个站位(M5)来源属于第三种情况,M4站位沉积有机质来源为土壤有机质和河流维管束植物.可以看出,80%的站位土壤有机质的贡献较大.密云水库是潮河和白河的汇入水库,密云水库周边水土保持良好¹⁾,可以初步推断密云水库沉积物中的土壤有机质大部分来自于潮河、白河携带的陆源物质,进而说明潮河、白河对密云水库沉积有机质的贡献比密云水库自身有机质的贡献要大的多.另外,本研究中的站位只是设置在库区外围,至于内湖的情况则应该做进一步的探讨.

由以上分析可知,土壤有机质是潮白河上游沉 积有机质的主要来源.和河北境内相比,潮河、白河 北京境内沉积有机质中土壤有机质的贡献相对减少, 水生维管束植物和河流浮游生物的贡献相对增加. 密云水库沉积有机质主要来源于潮河、白河的贡献, 而库区本身的贡献则较小.

3.3 潮白河流域沉积物有机质来源的定量分析

为了对潮白河上游沉积有机质的来源有个更量化的认识,本研究使用了一个三元混合模型来分析不同来源的贡献率. 这个模型的原理是不同端元 C/N 和 δ^{13} C 在水体中的保守混合和质量守恒定律. 基于图 4(a),我们选定的三个端元是: 土壤有机质、水生维管束植物和河流浮游生物,由于 C3 和 C4 植物碎屑对沉积有机质的贡献很小,故忽略这两个端元,下面是相应的端元模型:

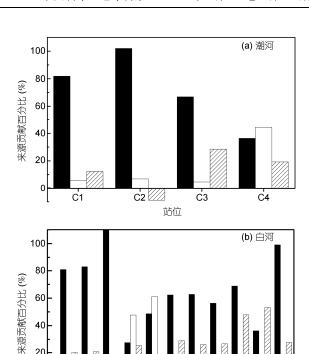
$$\delta^{13}C_{\text{sample}} = \delta^{13}C_{\text{soil}} \cdot f_{\text{soil}} + \delta^{13}C_{\text{M}} \cdot f_{\text{M}} + \delta^{13}C_{\text{P}} \cdot f_{\text{P}},$$

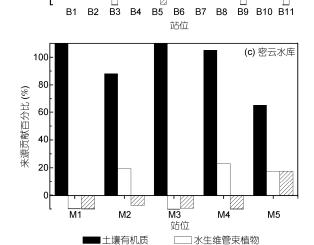
$$C/N_{\text{sample}} = C/N_{\text{soil}} \cdot f_{\text{soil}} + C/N_{\text{M}} \cdot f_{\text{M}} + C/N_{\text{P}} \cdot f_{\text{P}},$$

$1 = f_{\text{soil}} + f_{\text{M}} + f_{\text{P}},$

其中 δ^{13} C表示有机质的碳稳定同位素组成, C/N表示 有机质中元素碳和氮的原子比, f 表示不同来源相应 的贡献百分数, 角标 soil 表示土壤有机质端元, M表 示水生维管束植物端元, P 表示河流浮游生物端元. 不同端元值的确定简述如下: (1) 土壤有机质. 该流 域土壤 δ^{13} C的分布范围是-21.18%~-26.02% (n=13), 其中分布在-23%~-24%(n=5)之间的数据最多,本文 取 δ^{13} C 值分布在-22%~--25%(n=8)之间的样品的平 均值作为土壤 δ^{13} C 的特征值; 土壤 C/N 的分布范围 是 12.46~9.37(n=13), 其中分布在 10~11(n=5)之间的 数据最多,本文取 C/N 值分布在 9~12(n=11)之间的样 品的平均值作为土壤 C/N 的特征值, 经计算确定: δ^{13} C = -24.2‰, C/N=10.6. (2) 水生维管東植物. 该流 域水生维管束植物 δ^{13} C 的分布范围是-12.60‰~ -30.05‰ (n=18), 其中分布在-27‰~-30‰(n=10)之 间的数据最多,本文取 δ^{13} C值分布在-26%~-31%(n=12)之间的样品的平均值作为土壤 δ^{13} C的特征值; 水生维管束植物 C/N 的分布范围是 7.95~37.91(n=18), 其中分布在 13~18(n=10)之间的数据最多, 本文取 C/N 值分布在 12~19 (n=15)之间的样品的平均值作为 土壤 C/N 的代表值. 经计算确定: δ^{13} C = -28.6‰, C/N=15.1. (3) 河流浮游生物. 由于本文并未测定该 流域河流浮游生物的值, 所以只能引用前人的研究 结果, 根据文献[3, 28]确定河流浮游生物的 δ^{13} C 值 是-30%, 根据文献[29]确定 C/N=7.3.

从定量计算的结果(表 4)和来源贡献图(图 5)来 看,在潮河流域,前3个站位有机质的主要来源为土 壤有机质,河流浮游生物的贡献较小,水生维管束植 物的贡献几乎没有(5%左右). 其中, C1 和 C2 站位土 壤有机质的贡献较大(分别为 81.86%和 102%), 河流 浮游生物在 C1 站位有较小贡献(12.27%), 在 C2 站位 无贡献(<0); 相对于前两个站位, C3 站位土壤有机质 的贡献减小(66.8%),河流浮游生物的贡献增加 (28.51%), 但仍然是土壤有机质的贡献为主. 与前三 个站位明显不同, C4 站位水生维管束植物成了有机 质的主要来源(44.49%), 土壤有机质次之(36.33%), 河流浮游生物最小(19.18%). 可以看出, 潮河干流从 C2 站位到 C4 站位, 沉积有机质中土壤有机质的贡献 逐渐减少, 河流浮游生物和水生维管束植物总的贡 献逐渐增加,和前面定性分析的结果基本吻合.另外, 前三个站位河流维管束植物的贡献几乎没有, 只有





20

图 5 不同来源对潮河(a)、白河(b)、密云水库(c)有机质的 贡献百分数柱状图

在 C4 站位成了主要来源, 说明此处水域生产力较好. 在白河流域, 其中的8个站位土壤有机质的贡献 最大,2个站位水生维管束植物的贡献最大,1个站位 浮游生物的贡献最大. 可见, 土壤有机质依然是白河 沉积有机质的主要来源. 从有机质来源贡献图的特征 来看, 白河站位可分为四个部分: (1) B3 号站位以上; (2) B4 和 B5 站位; (3) B6~B8 站位; (4) B9~B11 站位.

B3 号站位以上(包括 B3)沉积有机质中土壤有机

表 4 不同来源对潮河、白河、密云水库有机质的贡献 百分数 ^{a)}

区域	站点	$f_{ m soil}(\%)$	$f_{\rm M}(\%)$	$f_{\mathrm{P}}(\%)$
	C1	81.86	5.87	12.27
3#0 3m1	C2	102.00	6.86	-8.86
潮河	C3	66.80	4.69	28.51
	C4	36.33	44.49	19.18
	M1	144.16	-21.52	-22.64
	M2	88.07	19.42	-7.49
密云水库	M3	156.55	-47.14	-9.41
	M4	105.12	23.07	-28.19
	M5	65.32	17.25	17.43
	B1	80.84	-0.87	20.03
	B2	82.89	-3.40	20.51
	В3	126.43	-37.35	10.92
	B4	27.28	47.70	25.02
	В5	48.68	61.18	-9.86
白河	В6	62.41	8.59	29.00
	В7	62.77	11.38	25.85
	В8	56.34	17.31	26.35
	В9	68.86	-16.71	47.85
	B10	36.24	10.58	53.18
	B11	99.17	-26.56	27.39

a) f_{soil}, f_M和 f_P分别代表来自土壤有机物、水生维管束植物和河流浮游生物的来源贡献百分含量

质是主要来源. 其中, B1 和 B2 站位有机质来源大致相似, 土壤有机质的贡献最大(81%左右), 河流浮游生物的贡献次之(20%左右), 而水生维管束植物没有贡献; B3 号站位, 有机质来源全是土壤有机质, 其他两种来源基本没有. 与前文定性分析的结果完全一致, 原因不再赘述.

和上述三个站位明显不同, B4 和 B5 站位沉积有机质的主要来源为水生维管束植物, 土壤有机质有一定贡献但是明显减小. 其中, B4 站位水生维管束植物的贡献最大(47.70%), 土壤有机质和河流浮游生物的贡献大致持平(分别为 27.28%和 25.02%); 和 B4 站位相比, B5 站位水生维管束植物和土壤有机质的贡献都增大(分别为 61.18%和 48.68%), 河流浮游生物没有贡献. 结合图 1 和图 2 可以看出, B4 和 B5 所在的白河堡流域水土侵蚀面积较小, 而且白河干流河北境内的水被大部分拦截在白河堡水库, 陆源有机质的输入相对减少, 可以很好的解释这两个站点土壤有机质的贡献减少, 而水生维管束植物的贡献增加的原因. B5 站位有机质来源情况和定性分析结果不同, 定性分析结果是全部来源于水生维管束植物,而定量分析中有较大比例的土壤有机质, 从这一点

来说, 定量分析能够更清楚的区别有机质的来源.

B6~B8 站位沉积有机质来源情况和和定性分析 的结果基本一致, 三种来源都有但是土壤有机质来 源为主(60%左右),河流浮游生物的贡献次之(26%左 右), 水生维管束植物的贡献较小但呈上升趋势 (8.59%~17.31%), 这可能与这三个站位处于黑河下 游有关. 黑河发源于河北省赤城县境内, 由于沿途较 低的植被覆盖率(大部分地区小于30%)和严重的基岩 风化, 该小流域是研究区水土流失(土壤侵蚀 69%)最 为严重的地区,从而带入了大量的陆源物质和污染 物,致使水体轻度污染1). 其中, B6和B7站位受黑河 影响较大, 有机质来源也较相似, 即土壤有机质的贡 献稳定在 62%左右, 浮游生物的贡献稳定在 27%左 右,河流维管束植物的贡献在 10%左右; 而 B8 号站 位所处的琉璃河流域水土保持良好(土壤侵蚀比例为 9.68%), 同时河流经过一定时间的沉淀, 受黑河影响 明显减弱, 所以土壤有机质的贡献减小(56.34%), 而 水生维管束植物的贡献增加(17.31%).

B9 和 B11 两个站位有机质的主要来源为土壤有 机质和河流浮游生物, 水生维管束植物的贡献几乎 没有. 这两个站点位于白河南流域, 该小流域土壤侵 蚀仅次于黑河流域, B9 站位土壤有机质的贡献(分别 为 68.86%和 99.17%)和黑河流域站位土壤有机质的 贡献(62.41%)比较接近; B11 站位土壤有机质的贡献 几乎达到100%,和B3站位土壤有机质的贡献基本一 样,这与云蒙山一带夏季的强降雨引发的严重水土 流失有很大关系. 同处于该流域的 B10 站位沉积有 机质的主要来源为河流浮游生物(53.18%), 土壤有机 质的贡献次之(36.24%),维管束植物的贡献较小 (10.58%), 这可能与当地发达的旅游业有关1). 实地 调查的结果也表明, 该流域濒临密云水库, 密云水库 周围分布着许多旅游区, 宾馆、饭店多沿河流水体周 边修建,产生的大量生活污水和固体垃圾处理不完 善,直接排入河道内,致使水体轻度富营养化,所以 浮游生物的贡献是研究区最大的站位. 从白河全流 域来看, 站位 B9 和 B10 沉积有机质中浮游生物的贡 献比较高(>47%),对站位B10已做过解释,B9站位也 濒临密云水库, 其情况应该和 B10 站位相同.

相对于潮河和白河,密云水库更大比例的站位 (100%)沉积物中土壤有机质是主要来源,其他两种来源都非常小.其中,M1,M3和M4站位有机质来源全部是土壤有机质;另外两个站位土壤有机质的贡

献(分别为 88.07%和 65.32%)相对减小,水生维管束植物的贡献(分别为 19.42%和 17.25%)相对增加.密云水库的所有站位中, M2 和 M5 站位水生维管束植物和河流浮游生物有较小贡献,其它站位均无贡献,和前面定性分析的结果大体一致.再一次定量的说明水库自身来源对密云水库有机质的贡献较小.

从定量计算的结果(表4)来看,个别站位某个端 元的贡献率超过 100%或低于 0, 对于这些贡献率超 出范围不大的站位我们分别按 100%和 0 对待. 但值 得注意的是, M1 和 M3 站位土壤有机质的贡献远大 于 100%(144%, 156%), 相应的水生维管束植物的贡 献远小于0(-21%,-47%),从数据分析来看主要是因 为沉积有机质的 ¹³C 或 C/N 值超出端元值范围所致, 究其原因可能是忽略了部分其他来源的加入,这里 推测是 C4 植物端元, 实地考察时发现密云水库周边 种植了许多农作物(以玉米为主). 为了验证以上推测, 这里用一个四元混合模型来对这两个站位有机质来 源进行定量计算,即在原来三元混合模型的基础上 加入了 C4 植物端元, 并增加了氮同位素这个指标. 端元值的确定如下: 土壤有机质、水生维管束植物、 河流浮游生物的 δ^{13} C 和 C/N 引用原来的值; 土壤 δ^{15} N值分布在-0.66‰-4.79‰之间, 由于数据分布比 较分散, 所以取所有样品的平均值 1.8%。作为特征值; 水生维管束植物的 δ^{15} N 值分布在-2.92%。~10.85%。之 间, 其中分布在 4%~8%(n=11)之间的最多, 这里取数 值分布在 3‰~9‰(n=13)之间的样品的平均值 6.4‰ 作为特征值. 根据 Owen 等[30]和 Wada 等[31]的研究, 确定浮游植物的 δ^{15} N 值为 5‰; C4 植物 δ^{13} C 值分布 在-11.28%~--17.40%(n=7)之间, 这里取数值分布在 -11%o~15%o(n=6)之间的样品的平均值-13%o作为特 征值, C/N 值分布范围在 15.02~29.29(n=7)之间, 这里 取数值分布在 15~19(n=5)之间的样品的平均值 16 作 为特征值, δ^{15} N 值分布在 1.36‰~7.00‰之间(n=7), 由于分布比较分散,取所有样品的平均值 4.7‰作为 特征值. 计算结果(表 5)表明, 在 M1 和 M3 站位, C4 植物对沉积有机质确实有一定贡献, 但土壤有机质 仍然是主要来源, 证明前面我们的推测是正确的.

定量分析结果表明,在潮白河流域,80%的站位 沉积有机质主要来源于土壤有机质,这与大部分河 流有机质来源的结果一致,即主要来源于流域侵蚀 和水土流失过程^[32],密云水库个别站位沉积有机质 中有少量 C4 植物来源;和河北境内相比,潮河、白

表 5 不同来源对密云水库 M1、M3 站位有机质的贡献 百分数 ^{a)}

站点	$f_{\rm soil}(\%)$	f _{C4} (%)	f _M (%)	$f_{\rm P}(\%)$
M1	63.13	27.33	-17.71	27.25
M3	51.33	35.49	-42.20	55.38

a) f_{soil} , f_{C4} , f_{M} 和 f_{P} 分别代表来自土壤有机物、C4 植物、水生维管束植物、河流浮游生物的来源贡献百分含量

河北京境内沉积有机质中外源(土壤有机质)的贡献相对减少(B11 除外),内源(水生维管束植物和河流浮游生物)的贡献相对增加,尤以白河表现最为明显,这与潮河和白河所在流域的环境状况有关.潮河上游(河北境内)水土流失较严重,加之河床内大规模采砂,导致水体中含沙量较高,而且潮河干流没有水库调蓄,每到洪水期,河水裹带大量的泥沙及污染物奔流而下,直接进入水库,水质较差.白河虽然支流较多,但是经过白河堡水库的拦截作用,水质较好,只有黑河水体常年混浊不清,流域整体环境状况较好.

4 结论

根据对潮白河流域表层沉积物中有机质的元素分析及 C 和 N 稳定同位素研究,可以得出如下主要结论.

- (1) 潮白河流域沉积物的总有机碳含量为0.11%~1.76%, 平均值为0.64%. 潮河的C1和C3站位, 白河的B2, B4和B6站位, 密云水库的M5站位有机碳含量较高, 以上站位(除M5外)均位于严重水土流失区附近, 说明这些站位的有机碳可能来自于陆源有机碳的大量输入, M5站位可能与局部地区人类活动有关.
- (2) 根据 δ^{15} N 和 C/N 比值联合端元分析,该流域沉积有机质为混合来源,外源为土壤有机质,内源为水生维管束植物和河流浮游生物.
- (3) 潮河、白河和密云水库中沉积有机质主要来源于土壤有机质;密云水库沉积有机质主要来源于潮河和白河携带的有机物,而水库本身有机质的贡献则较少,个别站位有少量 C4 植物来源.
- (4) 和河北境内相比,北京境内沉积有机质中土壤有机质的贡献减少,水生维管束植物和浮游植物的贡献增加,尤其表现在白河流域,这也说明有机质来源可以反映流域水土流失状况.

参考文献.

- 1 Meybeck M. Pathways of major elements from land to oceans through rivers. In: Martin J M, Burton J D, Eisma D, eds. River Inputs to Ocean Systems. New York: United Nations Press, 1981. 18–30
- 2 Palmer S M, Hope D, Billett M, et al. Source of organic and inorganic carbon in a headwater stream: Evidence from carbon isotope studies. Biogeochemistry, 2001, 52: 321–328
- 3 Kendall C, Silva S R, Kelly V J. Carbon and nitrogen isotopic compositions of Particulate organic matter in four large river systems across the United States. Hydrol Proc, 2001, 15: 1301–1346
- 4 Onstad G D, Canfield D E, Quay P D, et al. Sources of particulate organic matter in river from the continental USA: Lignin phenol and stable carbon isotope compositions. Geochim Cosmochim Acta, 2000, 64: 3539–3546
- 5 Bird M I, Fyfe W S, Pinheiro-Dick D, et al. Carbon isotope indicators of catchment vegetation in the Brazilian Amazon. Glob Biogeochem Cycles, 1992, 6: 293–306
- 6 Hedges J I, Clark A W, Richey J E, et al. Compositions and fluxes of particulate organic material in the Amazon River. Limnol Oceanogr, 1986, 31: 717–738
- 7 Ogaya R, Penuelas J. Changes in leaf δ^{13} C and δ^{15} N for three Mediterranean tree species in relation to soil water availability. Acta Oecol-Int J Ecol, 2008, 34: 331–338
- 8 Halaj J, Peck R W, Niwa C G. Trophic structure of a macroarthropod litter food web in managed coniferous forest stands: A stable isotope analysis with δ^{15} N and δ^{13} C. Pedobiologia, 2005, 49: 109–118
- 9 魏秀国. 河流有机质生物地球化学研究进展. 生态环境, 2007, 16: 1063-1067
- 10 吴莹, 张经, 张再峰, 等. 长江悬浮颗粒物中稳定碳、氮同位素的季节分布. 海洋与湖沼, 2002, 33: 546-552
- 11 刘敏, 侯立军, 许世远, 等. 长江口潮滩有机质来源的 C、N 稳定同位素示踪. 地理学报, 2004, 59: 918-926
- 12 张凌, 陈繁荣, 杨永强, 等. 珠江口及近海沉积有机质来源判断. 海洋环境科学, 2008, 27: 447-451
- 13 Thornton S F, Mcmanus J. Application of organic carbon and nitrogen stable isotope and C/N ratios as source indicators of organic matter provenance in estuarine systems. Coast Shelf Sci, 1994, 38: 219–233
- 14 Harmelim-vivien M, Loizeau V, Mellon C, et al. Comparison of C and N stable isotope ratios between surface particulate organic matter and microphytoplankton in the Gulf of Lions (NW Mediterranean). Continent Shelf Res, 2008, 28: 1911–1919
- 15 王丽艳, 吕昌河, 姚治君, 等. 潮白河上游土地利用的时空变化特征与驱动力分析. 地理科学进展, 2005, 24: 88-96
- 16 赵忠海. 北京密云水库上游地区主要地质灾害问题及工程治理措施探讨. 资源环境与工程, 2009, 23: 35-39
- 17 Tiessen J, Stewart J W, Hunt H W. Concepts of soil organic matter transformation in relation to organo-mineral particle size fractions. Plant Soil, 1984, 76: 287–295
- 18 Parton W J, Schimel D S, Cole C V, et al. Analysis of factors controlling soil organic matter levels in Great Plains grasslands. Soil Sci Soc Am J, 1987, 51: 1173–1179
- 19 Boutton T W. Stable isotope ratios of natural materials: II. Atmospheric, terrestrial, marine, and freshwater environments. In: Coleman D C, Fry B, eds. Carbon Isotope Techniques. New York: Academic Press, 1991. 173–185
- 20 Goni M A, Teixeira M J, Perkey D W. Sources and distribution of organic matter in a river dominated estuary (Winyah Bay, SC, USA). Estuarine Coast Shelf Sci, 2003, 57: 1023–1048
- 21 Thorp J H, Delong M D, Greenwood K S, et al. Isotopic analysis of three food web theories in constricted and floodplain regions of a large river. Oecologia, 1998, 117: 551–563
- 22 Schlacher T A, Wooldridge T H. Origin and trophic importance of detritus—Evidence from stable isotopes in the benthos of a small, temperate estuary. Oecologia, 1996, 106: 382–388
- Vander Zanden M J, Rasmussen J B. Primary consumer δ^{13} C and δ^{15} N and the trophic position of aquatic consumers. Ecology, 1999, 80: 1395–1404
- 24 刘丛强, 等著. 生物地球化学过程与地表物质循环——西南卡斯特土壤-植被系统生源要素循环. 北京: 科学出版社, 2009. 318-348
- 25 张凌, 陈繁荣, 杨永强, 等. 珠江口及近海沉积有机质来源判断. 海洋环境科学, 2008, 27: 447-451
- 26 Redfield A C, Ketchum B H, Rechards F A. The influence of organisms on the composition of seawater. Hill M N, ed. The Composition of Seawater, Comparative and Descriptive Oceanography. New York: Wiley Interscience, 1963. 26–77
- 27 Krull E, Haynes D, Lamontagne S, et al. Changes in the chemistry of sedimentary organic matter within the Coorong over space and time. Biochemistry, 2009, 92: 9–25
- 28 Middelburg J J, Nieuwenhuize J. Carbon and nitrogen stable isotopes in suspended matter and sediments from the Schelde Estuary. Mar Chem, 1998, 60: 217–225
- 29 Canuel E A, Cloern J E, Ringelberg D B, et al. Molecular and isotopic tracers used to examine sources of organic matter and its incorporation into the foodwebs of San Francisco Bay. Limmnol Oceanogr, 1995, 40: 67–81
- 30 Owen R B, Lee R. Human impacts on organic matter sedimentation in a proximal shelf setting, Hong Kong. Continent Shelf Res, 2004, 24: 583-602
- 31 Wada E, Hattori A. Nitrogen in the Sea: Forms, Abundances, and Rate Processes. Florida: Boca Raton CRC Press, 1991. 208
- 32 Tesi T, Miserocchi S, Goni M A, et al. Organic matter origin and distribution in suspended particulate materials from the western Adriatic Sea (Italy). Estuarine Coast Shelf Surficial Sediment Sci, 2007, 73: 431–446